

Т. И. Абдуллин, В. П. Андрианов, Ю. В. Бадеев, Ю. А. Бреслав,
Э. М. Гилязетдинов, А. Н. Голубев, Ю. А. Захаров, С. А. Кошкин,
И. Э. Мумджи, С. И. Никитин, Ю. Г. Штырлин

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА ФОТОЭМУЛЬСИИ

Ключевые слова: желатиновая фотоэмульсия, микрокристаллы галогенидов серебра, поверхностно-активное вещество.

С помощью сканирующей электронной микроскопии изучено влияние добавок поверхностно-активного вещества Лапрол 3603-2-12 на гранулометрическую и кристаллографическую однородность синтезируемой мелкозернистой фотоэмульсии на основе плоских микрокристаллов галогенида серебра. Установлены концентрации добавок, приводящие к повышению однородности эмульсии, к получению бимодальной эмульсии и к переходу от плоских микрокристаллов к октаэдрическим.

Keywords: gelatin photographic emulsion, silver halide microcrystals, surfactant.

Influence of surfactant Laprol 3603-2-12 additions on the formation of silver halide microcrystals in the photographic emulsion has been investigated using scanning electron microscopy. Concentrations of additions were determined for homogeneity increasing for obtaining of bimodal emulsion and for transfer from flat to octahedral crystals.

Введение

Синтез фотоэмульсий из однородных плоских микрокристаллов (МК) галогенидов серебра AgHal или, как их еще называют, таблитчатых Т-кристаллов позволил осуществить качественный прорыв в технологии получения фоторегистрирующих материалов [1]. Количественно гранулометрическую однородность (C_V) принято характеризовать процентным отношением среднеквадратического отклонения эквивалентного диаметра МК к его среднему арифметическому значению при статистической обработке не менее 300 частиц, попадающих в поле зрения электронного сканирующего микроскопа. Значительное влияние на гранулометрические и кристаллографические характеристики МК оказывают конструкционные особенности реактора и перемешивающего устройства, способ введения растворов реагентов, тип желатины и пр. В современных рецептурах синтеза МК AgHal насчитывается до 20 переменных параметров, которые необходимо выдерживать по строго определенным алгоритмам [2]. Это является сложнейшей технологической задачей особенно при промышленных масштабах производства. Поэтому поиск путей, обеспечивающих желаемые свойства фотоэмульсий и их воспроизводимость, актуален и в настоящее время.

Эффективность применения однородных ($C_V \leq 20\%$) и особо однородных ($C_V \leq 10\%$) Т-кристаллов в рентгентехнических фотоплёнках для неразрушающего контроля при прямом экспонировании рентгеновскими лучами впервые показали Р. Дикерсон и А. Цор [3,4]. Им удалось понизить нанос серебра при поливе плёнок на 25% без потери фотографической чувствительности по сравнению с эмульсиями из утолщенных или изометрических МК. Для повышения однородности Т-кристаллов в патентах [3,5-7] было предложено использовать поверхностно-активные вещества (ПАВ), известные под торговым названием Pluronic – двухфункциональные полиолы: полиокси-пропилированные полиэтиленгликоли (ППГ-ПЭГ-ППГ, $M_n \sim 3300$), поли-

оксиэтилированные поли-пропиленгликоли (ПЭГ-ППГ-ПЭГ, $M_n \sim 2000$) и Tetronic – тетрафункциональные алкоксилированные этилендиаминны. Оптимальная концентрация ПАВ составляла 1- 5% от внесенного в реактор нитрата серебра на стадии ядрообразования эмульсии. Однако при промышленном производстве фотоплёнок такие высокие концентрации ПАВ вызывают повышение вуали.

В связи с практическим интересом производителей фоторегистрирующих материалов в получении однородных эмульсий и появлением на рынке химических реактивов новых марок ПАВ целью данной работы является исследование влияния на синтез фотоэмульсии трехфункционального сополимера окиси пропилена и окиси этилена на основе глицерина (олигоэфирполиола), а именно марки Лапрол (3603-2-12, ТУ 2226-015-10488057-94) производства ОАО «Нижнекамскнефтехим».

Экспериментальная часть

Синтез фотоэмульсий проводили в лабораторном аппарате для двуструйной кристаллизации с объемом реактора 2 литра, снабженном системой термостатирования, пропеллерной мешалкой и управляемыми от компьютера перистальтическими насосами для подачи реагентов внутрь эмульсии вблизи пропеллера. Температура эмульсии и величина рВг поддерживались на заданном уровне автоматически по обратной связи соответствующих насосов с термодатчиком и иономером. Работа насосов и показания приборов автоматически протоколировались [2]. Это обеспечивало высокую повторяемость условий последовательно проводимых синтезов, в которых варьировали концентрацию добавки ПАВ (0; 0,005; 0,01; 0,05; 0,5 % вес. Лапрола от вводимого на стадии ядрообразования эмульсии количества $AgNO_3$).

Синтез осуществляли по следующей схеме из четырех основных стадий, обеспечивающих мелкозернистость эмульсии и, соответственно, повышенную разрешающую способность фотоплёнки:

Загрузка - в реактор помещали 675 мл исходного водножелатинового раствора с концентрацией желатины 0,8 % вес.; Лапрол необходимой концентрации; раствор KBr до величины $pBr = 1,3$. Раствор перемешивали и термостатировали при 40°C.

1-я стадия - ядрообразование: в аппарат подавали растворы 2,0 М $AgNO_3$ и 2,0 М KBr, со скоростями 6,75 мл/мин и 10,7 мл/мин, соответственно, в течение 125 с. Скорость вращения мешалки составляла 600 об/мин. После окончания ядрообразования температуру поднимали до 50°C в течение 20 мин, величину pBr повышали до 1,6 введением раствора 2,0 М $AgNO_3$ со скоростью 0,85 мл/мин. Затем pH эмульсии доводили до 9,6 добавкой 25% водного раствора аммиака.

2-я стадия - остальдовское созревание: его проводили при температуре 50°C в течение 12 мин. После созревания эмульсию подкисляли до pH 5,5 введением уксусной кислоты. В аппарат добавляли 100 мл 13% водного раствора желатины.

3-я стадия - кристаллизация 1-ой оболочки: в аппарат подавали растворы 2,0 М $AgNO_3$ и 2,0 М KBr + 0,03 М KI, соответственно, с равными и увеличивающимися скоростями $1,489 + 0,17t$ мл/мин в течение $t = 32$ мин при $pBr = 1,6$ и скорости перемешивания 800 об/мин.

4-я стадия - кристаллизация 2-ой оболочки: в аппарат подавали растворы 2,0 М $AgNO_3$ и 2,0 М KBr, соответственно, с равными и увеличивающимися скоростями $6,008 + 0,13t$ мл/мин в течение 30 мин при $pBr = 2,0$ и скорости мешалки 1000 об/мин.

После окончания синтеза кристаллическую фазу отделяли от желатины многократным centrifугированием с промывкой дистиллированной водой. Конечную водную суспензию микрокристаллов объемом 5 мкл наносили на свежееотделенную пластину слюды и высушивали на воздухе для последующего исследования на сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss). Получали серию снимков с увеличением 10 000 крат соседних участков слюдяной пластинки с совокупностью разрозненных микрокристаллов так, чтобы измерить поперечные размеры 300 - 360 кристаллов, оказавшихся в поле зрения. Измерения проводили с помощью компьютерной программы «Измеритель 1С», вручную перебирая все кристаллы подряд. Снятые размеры эквивалентных диаметров МК автоматически сохранялись в таблицу и статистически обрабатывались программой «Origin» с построением гистограмм распределения исследуемых частиц по размерам. Для изучения формы и огранки кристаллов применяли увеличение микроскопа 20 000 крат.

Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) Лапрола определяли методом «пиреновой пробы» [8] по графику зависимости интенсивности флуоресценции пирена на 373 нм от концентрации Лапрола. Использовали флуоресцентный планшетный ридер Infinite 200 PRO (Tecan) и длину волны возбуждения 339 нм.

Результаты и их обсуждение

Описанная схема синтеза выбрана нами потому, что она гарантированно обеспечивает получение

мелкозернистой однородной $C_v \leq 30\%$ эмульсии из плоских МК с необходимым средним эквивалентным диаметром 0,5 мкм, если использовать специальное перемешивающее устройство [9]. Прежде всего, эксперимент с простой пропеллерной мешалкой позволяет наглядно проиллюстрировать роль специального перемешивающего устройства в получении такой эмульсии. На рис. 1а показаны МК эмульсии, полученной с пропеллерной мешалкой без ПАВ. Ее нельзя назвать однородной. Гистограмма показывает, что она состоит из малочисленной фракции относительно крупных Т-кристаллов с эквивалентным диаметром до 1,3 мкм и большого количества мелких кристалликов округлой формы с поперечным размером около 0,2 мкм. Толщина крупных МК варьируется от 0,15 до 0,28 мкм. Гранулометрическая однородность такой смеси крайне низка и составляет всего $C_v = 84\%$. Кристаллографическая однородность также не годится для изготовления высококачественной фотопленки. Взяв в качестве исходных условия получения такой низкачественной эмульсии, на наш взгляд, будет особенно интересно проследить действие Лапрола, как потенциального усилителя однородности плоских МК, например, в случае возникновения каких либо дестабилизирующих промышленный синтез факторов.

Теоретически влияние ПАВ на процесс массовой кристаллизации объясняется мицеллообразованием вокруг зародышей МК. Такая оболочка сглаживает перепады в скорости наращивания массы отдельных кристаллов из-за неизбежных градиентов концентрации и температуры в зоне впрыска реагентов и в объеме реактора в целом.

По нашим данным при 40 °С ККМ Лапрола в воде составляет 0,042 % вес., а в 0,8% растворе желатина в воде - 0,007 % вес. Понижение величины ККМ Лапрола в присутствии желатины можно объяснить участием молекул белка в образовании коллоидной системы – композитных мицелл. Учитывая, что на стадии ядрообразования в реактор вводится 4,8 г $AgNO_3$, то в пересчете на раствор желатина, достигающего к концу стадии объема около 700 мл, использованные нами в экспериментах добавки ПАВ составили приблизительно $3,4 \times 10^{-5}$; $6,8 \times 10^{-5}$; 34×10^{-5} ; 340×10^{-5} вес. То есть они более чем в два раза меньше ККМ. Однако введение минимальной добавки существенно изменило первоначальную эмульсию (рис. 1б). Число мелких и крупных частиц заметно сократилось. Образовались в основном Т-кристаллы со средним эквивалентным диаметром 0,47 мкм и толщиной $0,16 \pm 0,02$ мкм. Однородность стала $C_v = 32\%$. Около 70% составляют шестиугольные (гексагональные) Т-кристаллы и ~25% треугольные Т-кристаллы. Такая эмульсия уже приемлема для изготовления фотопленки.

При увеличении добавки Лапрола в два раза (рис. 1в) наблюдается формирование двух групп кристаллов - плоских с эквивалентным диаметром 0,35-0,55 мкм толщиной 0,1- 0,18 мкм и изометрических с размерами 0,1-0,3 мкм, примерно в равном соотношении. Получилась так называемая бимодальная эмульсия. Причем симметрия плоских МК заметно нарушена. Наблюдаются неправильные

шестиугольники и треугольники. Заметна тенденция их превращения в изометрические МК. Однородность ухудшилась и составила $C_V=40\%$. То есть данная концентрация Лапрола не является оптимальной.

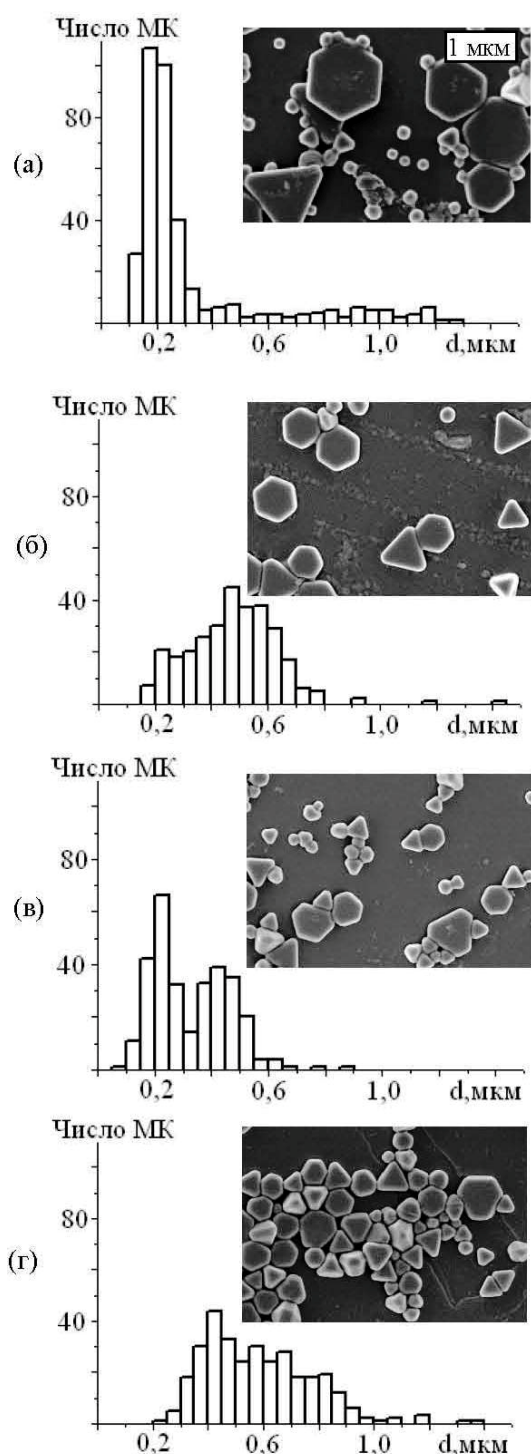


Рис. 1 – Внешний вид и распределение по размерам (эквивалентным диаметрам) микрокристаллов $AgNaI$, синтезированных при разных концентрациях Лапрола а - 0; б - 0,005; в - 0,01; г - 0,05 % вес. от вводимого на стадии ядрообразования $AgNO_3$

Третья по величине добавка вызвала тенденцию к утолщению МК и образованию октаэдров

(рис. 1г). Мелкая фракция с размером около 0,2 мкм практически исчезла. Число крупных кристаллов опять возросло. Средний размер МК достиг 0,58 мкм. Увеличилась относительная доля треугольных МК. При этом происходит ухудшение не только гранулометрического состава $C_V=302\%$, но и имеет место трансформация формы кристаллов.

Четвертая добавка Лапрола превратила всю эмульсию в октаэдры 0,3 – 0,8 мкм и резким максимумом около 0,4 мкм на кривой распределения по размерам (здесь не показана). В этом случае говорить о синтезе Т-кристаллов уже не приходится. Однородность такой эмульсии $C_V=26\%$, однако она не годится для изготовления высококачественной фотопленки.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что добавки Лапрола являются мощным фактором регулирования гранулометрического и кристаллографического состава микрокристаллов галогенида серебра в желатиновом растворе. С одной стороны, это ПАВ способно существенно повысить однородность плоских МК. И это наблюдается при концентрации ПАВ в 200 раз меньшей, чем ККМ. В пересчете на исходный раствор желатина она составляет 34×10^{-6} % вес., т.е. очень малая, микроскопическая добавка в конечной фотоэмульсии. Поэтому она вряд ли может стать источником негативных воздействий на последующий процесс изготовления и на свойства фотопленки. С другой стороны, выявлено, что свойства конечной эмульсии чувствительны к небольшим (двухкратным) изменениям микроконцентрации Лапрола, которые уже значительно ухудшают однородность. Поэтому требуется точный расчет величины добавки ПАВ. Известно, что Т-кристаллы формируются путем самосборки зародышей $AgNaI$ в плоские ассоциаты с их последующей штабельной коалесценцией. По-видимому, обнаруженная нами минимальная микродобавка ПАВ упорядочивает этот процесс, а увеличение ее всего лишь на порядок кардинально меняет динамику роста кристаллов, и получаются октаэдры, которые уже не годятся для изготовления высококачественной фотопленки.

Работа выполнена совместно Казанским федеральным университетом и ООО «НПП «Тасма» при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Субсидии по постановлению Правительства РФ №218 (договор № 13.G25.31.0075 от 22 октября 2010 г.)

Литература

1. Б.И.Шапиро, Теоретические начала фотографического процесса, Эдиториал УРСС, Москва 2000. 288 с.
2. А.Р. Гарифзянов, Ю.А. Захаров, А.Е. Климовицкий, С.И. Никитин, Ю.Г. Штырлин, С.Г. Гневашев, А.Н. Голубев, И.Э. Мумджи, Т.Р. Шарафиев, Ю.В. Бадеев, В.П. Андрианов, Е.Л. Самков, Р.Л. Хамзин, Г.М. Сардушкина, Ю.А. Бреслав, Б.Г. Хаятов, *Международная заочная научно-практическая конференция Вопросы науки и*

- техники* (Новосибирск, Россия, 16 января 2012) . Сборник трудов. Новосибирск, 2012. С. 24-31.
3. Пат. США 5252442 (1993)
 4. Пат. США 4414304 (1983)
 5. Пат. США 6528227 (2003)
 6. Пат. США 5965337 (1999)
 7. Пат. ЕП 0514742 (1992)

8. D. Wang, Z. Peng, X. Liu, Z. Tong, C. Wang, B. Ren, Synthesis and micelle formation of triblock copolymers of poly(methyl methacrylate)-b-poly(ethylene oxide)-b-poly(methyl methacrylate) in aqueous solution, *Eur. Polymer J.*, **43**, 7, 2799–2808 (2007)
9. Пат. РФ 2012126924 (2012)

Т. И. Абдуллин – канд. биол. наук, ст. науч. сотр К(П)ФУ; **В. П. Андрианов** – канд. техн. наук, гл. инж. ООО «НПП «Тасма»; **Ю. В. Бадеев** – науч. сотр. К(П)ФУ; **Ю.А. Бреслав** – д-р техн. наук, проф., науч. консультант ООО «НПП «Тасма»; **Э. М. Гилязетдинов** – канд. хим. наук, мл. науч. сотр К(П)ФУ; **А. Н. Голубев** - асп. каф. квантовой электроники и радиоспектроскопии К(П)ФУ; **Ю. А. Захаров** - канд. физ.-мат. наук, до. каф. общей К(П)ФУ, Yuri.Zakharov@ksu.ru; **С. А. Кошкин** - лаб. К(П)ФУ; **И. Э. Мумджи** - асп. каф. квантовой электроники и радиоспектроскопии К(П)ФУ; **С. И. Никитин** - канд. физ.-мат. наук, доц. той же кафедры; **Ю. Г. Штырлин** – канд. хим. наук, дир. НОЦ фармацевтики К(П)ФУ.